

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-114135  
(43)Date of publication of application : 02.05.1997

(51)Int.CI. G03G 9/087  
B01F 7/16  
B01F 7/18  
C08J 3/14  
// C08L101:00

(21)Application number : 07-266949  
(22)Date of filing : 16.10.1995

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC  
(72)Inventor : MOU KENI  
SEKINE HITOSHI  
NOMURA MINORU  
OMINATO HIROYUKI  
SAKURAI HIROKO

## (54) MANUFACTURE OF ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method of the toner having the grain size distribution of grains sufficiently sharp for use as the toner and excellent lot reproducibility of the average grain size.

**SOLUTION:** A stirring device has a rotary shaft fitted with main stirring blades and auxiliary stirring blades in a stirring tank. The terminals of the main stirring blades are separated from the inner wall side face of the stirring tank to generate a rising liquid flow at the time of stirring, and the auxiliary stirring blades have scrapers inclined vertically or in the raking direction as rotated on the inner wall side of the stirring tank and paddles connected to the scrapers and inclined vertically or in the depressing direction as rotated. An aqueous medium is added and mixed into the organic solvent solution of a mixture constituted of a colorant and a binding resin made of a water-nonsoluble resin dispersible in water as the principal constituent for phase inversion and emulsification to form colored resin fine grains, then the organic solvent is removed, and the spherical colored resin fine grains dispersed in the aqueous medium are taken out as dry powder.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-114135

(43)公開日 平成9年(1997)5月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 G 9/087			G 03 G 9/08	3 8 1
B 01 F 7/16			B 01 F 7/16	L
	7/18			7/18
C 08 J 3/14			C 08 J 3/14	B
// C 08 L 101:00			G 03 G 9/08	3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全9頁)

(21)出願番号	特願平7-266949	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成7年(1995)10月16日	(72)発明者	毛 堅偉 千葉県市原市辰巳台東4-4-348
		(72)発明者	関根 均 千葉県市原市辰巳台東4-4-247
		(72)発明者	野村 実 埼玉県北足立郡伊奈町栄5-207-14
		(72)発明者	大瀧 弘之 東京都練馬区石神井町2-6-3
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

最終頁に統く

(54)【発明の名称】電子写真用トナーの製造法

(57)【要約】(修正有)

【課題】粒子の粒度分布がトナーとして使用するに十分シャープで、且つ平均粒子径のロット再現性に優れた方法を提供する。

【解決手段】攪拌槽内に主攪拌翼と補助攪拌翼とが取り付けられた回転軸を有する攪拌装置において、主攪拌翼が、攪拌時に上昇液流を生ぜしめる様にその末端と攪拌槽内壁側面との間が離れ、一方、補助攪拌翼が、垂直或いはその回転に伴って掻き上げる方向に傾斜したスクレーパを攪拌槽内壁側に有し、かつ、スクレーパに連結して垂直或いは回転に伴って押し下げる方向に傾斜したパドルを有する攪拌装置を用いて、着色剤と、それ自体で水に分散しうる非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分とする混合物の有機溶媒溶液に、水性媒体を添加混合して転相乳化させ着色樹脂微粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している球形着色樹脂微粒子を乾燥粉体として取り出す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】攪拌槽内に主攪拌翼と補助攪拌翼とが取り付けられた回転軸を有する攪拌装置において、主攪拌翼が、攪拌時に上昇液流を生ぜしめる様にその末端と攪拌槽内壁側面との間が離れ、かつ、中心軸の最下段に位置するものであって、一方、補助攪拌翼が、垂直或いはその回転に伴って搔き上げる方向に傾斜したスクレーパを攪拌槽内壁側に有し、かつ、該スクレーパに連結して垂直或いは回転に伴って押し下げる方向に傾斜したパドルを有するものであり、更に、上下に隣接する攪拌翼において下段の攪拌翼の上端が上段の攪拌翼の下端に対して回転軸の回転方向と反対方向に向かって位相のずれを生じるように設置されていることを特徴とする攪拌装置を用いて、着色剤と、それ自体で水に分散しうる非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分とする混合物の有機溶媒溶液に、水性媒体を添加混合して転相乳化させるか、着色剤と、非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分として有機溶媒溶液に、乳化剤及び／又は分散安定剤を含む水性媒体を添加混合して転相乳化させて、着色樹脂微粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している球形着色樹脂微粒子を乾燥粉体として取り出すことによる電子写真用トナーの製造法。

【請求項2】着色剤を含む、それ自体で水に分散しうる、自己水分散性の非水溶性樹脂の有機溶媒溶液に水性媒体を添加混合して転相乳化させた後、該分散液中の有機溶媒を除去し、球形着色樹脂微粒子を乾燥粉体として取り出す請求項1記載の電子写真用トナーの製造法。

【請求項3】転相乳化に必要な水性媒体量の50重量%以上を、有機溶媒溶液の仕込まれた前記攪拌槽に攪拌しながら一時に加えた後、残りの水性媒体を0.5時間以上かけて一定速度で加えて転相乳化する請求項又は2記載の電子写真用トナーの製造法。

【請求項4】前記結着用樹脂として、中和により自己水分散性となりうる樹脂を用いる請求項1、2又は3記載の電子写真用トナーの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法の複写機、プリンター、ファックス等の現像に用いられる、転相乳化処方を採用した乾式トナーの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】結着用樹脂と着色剤を必須成分とする混合物の有機溶媒溶液と、水性媒体とを混合し、乳化させた後、該分散液中の溶媒を除去することによる、球形着色樹脂微粒子の製造方法としては、例えば特公昭61-28688号公報や特開平4-303849公報に記載の乳化剤を使用する方法や、特開平3-221137公報や特開平5-66600号公報などに記載の自己水分散型樹脂を結着用樹脂とする乳化剤を使用しない方法などが

知られている。

【0003】このような乳化現象を利用した球形着色樹脂の形成に於いては、樹脂組成や有機溶媒組成が同じならば、有機溶媒溶液と水性媒体との攪拌・混合方法が、微粒子の粒度分布や粒子径のロット再現性などに大きな影響を与える。

【0004】これらに供しうる攪拌・混合装置としては、従来は一般的に知られたものが使用されている。それらに用いられている攪拌翼の例を挙げれば、アンカ翼、ターピン翼、ファウドラー翼、マックスブレンド翼（住友重機械工業株式会社）、フルゾーン翼（神鋼パンテック株式会社）などがあり、また攪拌・混合装置としてはホモミクサー（特殊機化工業株式会社）などがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような攪拌・混合装置を転相乳化工程に用いた球形トナー粒子の製造方法においては、得られる微粒子の粒度分布がブロードであり、粒子の平均粒子径のロットによる振れが大きい。そのため、例えば帶電性等の制御が厳密に要求される様な、トナー分野でそれを実用に供するには、得られた球形トナー粒子を分級して、粒度分布をよりシャープにする工程を別途設けることが不可欠となっていた。そのことから必要とする所定の粒度分布に入るトナー粒子の収率が低下し、結果として製造コストが高くなり、生産性も低下するという問題点を有していた。

【0006】本発明では、転相乳化工程に乳化剤や分散安定剤を使用する場合でも、それらを使用しない場合でも、特別な攪拌装置を使用することなどにより、粒子の粒度分布がトナーとして使用するに十分シャープで、且つ平均粒子径のロット再現性に優れた方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、攪拌翼各部の役割および流れに付いて詳細に検討した結果、攪拌槽内に特定の構造を有する多段攪拌翼を設けることにより、粒度分布がシャープな球形トナー粒子を効率良く且つ再現性良く製造できることを見いだし本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、攪拌槽内に主攪拌翼と補助攪拌翼とが取り付けられた回転軸を有する攪拌装置において、主攪拌翼が、攪拌時に上昇液流を生ぜしめる様にその末端と攪拌槽内壁側面との間が離れ、かつ、中心軸の最下段に位置するものであって、一方、補助攪拌翼が、垂直或いはその回転に伴って搔き上げる方向に傾斜したスクレーパを攪拌槽内壁側に有し、かつ、該スクレーパに連結して垂直或いは回転に伴って押し下げる方向に傾斜したパドルを有するものであり、更に、上下に隣接する攪拌翼において下段の攪拌翼の上端が上段の攪拌

翼の下端に対して回転軸の回転方向と反対方向に向かって位相のずれを生じるよう設置されていることを特徴とする攪拌装置を使用し、着色剤と、それ自体で水に分散しうる非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分とする混合物の有機溶媒溶液に、水性媒体を添加混合して転相乳化させるか、着色剤と、非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分としとする有機溶媒溶液に、乳化剤及び／又は分散安定剤を含む水性媒体を添加混合して転相乳化させて、着色樹脂微粒子を形成後、有機溶媒を除去し、水性媒体中に分散している球形着色樹脂微粒子を乾燥粉体として取り出すことによる電子写真用トナーの製造法を提供するものである。

【0009】以下、「着色剤と、それ自体で水に分散しうる非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分とする混合物の有機溶媒溶液」及び「着色剤と、非水溶性樹脂からなる結着用樹脂とを必須成分とする有機溶媒溶液」を併せて、単に有機溶媒溶液(A)と称し、「水性媒体」及び「乳化剤及び／又は分散安定剤を含む水性媒体」を併せて、単に水性媒体(B)と称する。また、水性媒体とは、水または水を主成分とした液媒体である。

【0010】本攪拌装置では、剪断混合性と全体循環混合性の両者を同時に向上させるための創意が根幹をなす。即ち、本攪拌装置における攪拌は、攪拌槽内の液体が主攪拌翼によって発生させられる槽底からの吐出流となつて槽壁面を沿つて上昇し、次いで中心軸付近で下降するフローパタンを形成すると同時に、該循環を相殺することなく補助攪拌翼の有するスクレーパによって剪断混合を行なうものである。

【0011】先ず、本攪拌装置に於ける主攪拌翼は、攪拌時に上昇液流を生ぜしめる様にその末端と攪拌槽内壁側面との間が離れているものであつて、全体循環流発生の起点となる強力な吐出力を生ぜしめるものである。

【0012】ここで主攪拌翼末端と攪拌槽内壁側面との間隔は、攪拌時において上昇液流を生ぜしめる程度に離れていればよいが、なかでも強力な槽内の循環流が得られる点から、攪拌槽内径と攪拌翼の中心軸を経由する長さとの比が0.5～0.9であることが好ましい。

【0013】また、その形状は特に限定されるものではないが、やはり吐出力に優れる点から広幅パドルであることが好ましい。また、設置場所は中心軸の最下段であるが、槽底壁面に沿うように設けられていることが、上昇液流発生への貢献が大きい点から好ましい。

【0014】本攪拌装置における補助攪拌翼は、主攪拌翼によって生じた上昇液流を相殺することなく、むしろ槽内の全体循環混合性へ寄与するのと同時に、翼の外端と槽との間隔を小さくして、搔き取り、剪断混合を行つて、槽壁への付着防止等を行なうものであり、垂直或いはその回転に伴つて搔き上げる方向に傾斜したスクレーパを攪拌槽内壁側に有し、かつ、該スクレーパに連結して垂直或いは回転に伴つて押し下げる方向に傾斜したパ

ドルを有するものである。

【0015】また、該補助攪拌翼は1段であつてもよいが、剪断混合性および循環混合性に優れる点から複数であることが好ましく、例えはその数は2～5段であることが好ましい。

【0016】補助攪拌翼の形状に関しては、外端のスクレーパ部およびこれを内側にて支持するパドル部ともに垂直でもよいが、その回転に伴つてスクレーパ部が搔き上げる方向に、そしてパドル部は回転に伴つて搔き下げる方向に傾斜している方がより好ましい。特に液粘度が低く、慣性流れが支配的な領域では傾斜している形状の方がより優れた混合性を示す。

【0017】また、主攪拌翼および補助攪拌翼からなる複数の攪拌翼において、上下に隣接する攪拌翼が、下段の攪拌翼の上端が上段の攪拌翼の下端に対して回転軸の回転方向と反対方向に向かって位相のずれを生じるように設置されているので、攪拌槽内の全体循環混合性が著しく優れたものとなる。とりわけ、液粘度が高く、慣性力の伝播が困難な領域に於いて全体循環混合性に極めて大きな寄与を示す。

【0018】即ち、例えは攪拌翼間の位相差を0度とした場合には、槽内の液全体が一つの固体的回転をしてしまい混合性が著しく低下してしまう現象が起り易くなる。

【0019】本攪拌装置に於ける攪拌翼間の位相差によつてもたらされる循環混合性の作用を詳述すると、即ち回転している攪拌翼は、常にその前面には正圧が、そして後面には負圧が生じている。この際、隣接する下段の攪拌翼の上端が回転方向と逆方向に位相をずらして、即ち後追いになるように存在していれば、下段の攪拌翼の前面と上段の攪拌翼の後面との間に圧力勾配が生じ、攪拌槽壁面近辺ではより効率的に液を上部に運ぶことができる。

【0020】勿論、中心軸付近において下降する流れに對してはこの位相差は相殺する作用を持つことが予想されるが、中心軸付近のパドル～パドル間の間隔は、スクレーパ同士のそれに比べてはるかに広く、問題とはならない。

【0021】ここで特筆すべきことは、高粘度液体の攪拌を行なう場合には、高液粘度下で慣性力の伝播は困難でも圧力の伝播は容易に起り得ることである。その結果、本攪拌装置においては、低粘度領域から高粘度領域にかけて優れた全体循環混合性を有することができる。

【0022】また、位相差に関しては特に限定されるものではなく、隣接する上下の攪拌翼が上段攪拌翼下端先行・下段攪拌翼後上端行の関係を有する位置にあればよいが、具体的には10度から70度、より好ましくは、30度から60度の範囲であることが好ましい。

【0023】特にスクレーパ部で上段翼と下段翼は近接していることが、全体循環混合性の効果は大きいことか

ら好ましい。

【0024】また、本攪拌装置は攪拌槽内壁に、スクレーパに近接して邪魔板が設けられていることが好ましい。この邪魔板は、低粘度領域では円周方向の流れを軸方向の流れに転じさせる為、又、高粘度領域ではスクレーパとの間での部分的剪断混合とか、槽内液の供廻り防止の目的上重要な役割を果たすものである。この効果を高めるためには円筒状の内壁の円周方向に沿った複数箇所にこの邪魔板が設けられていることが好ましい。

【0025】また、その形状は、特に限定されるものではないが、主攪拌翼および補助攪拌翼に接触しないよう設計されている必要があり、例えば第1図に示すようなT型板状のものが挙げられる。特に、この邪魔板がT型板状である場合、該邪魔板は更に回転液流を押し上げる方向に傾斜しているものが好ましい。

【0026】尚、攪拌槽は円筒状を有しており、かつ、上述のようにその内壁の円周方向に沿った複数箇所に邪魔板が設けられていることが好ましい。

【0027】転相乳化の原理を利用した球形着色微粒子の形成工程に於いては、前記有機溶媒溶液(A)に水性媒体(B)を添加してゆくに従い、転相点(W/OからO/Wに変わる点)に至るまでは粘度が増大してゆき、転相点を過ぎた直後に急激に粘度の低下が起こるので、このような低粘度領域から高粘度領域にかけて優れた全體混合性を有する本攪拌装置が格別に適している訳である。

【0028】本発明者らの知見によれば、乳化現象を利用した球形樹脂微粒子の形成における粒径制御に関しては、サブミクロンオーダーのトナー粒子の場合には粒径制御が比較的容易で粒度分布のシャープなものが得られ易いが、既存の電子写真用トナー粒子のような2~20 $\mu\text{m}$ 程度の粒子の場合には粒度分布がブロードになり、かつ粒径のロット再現性が乏しいことがわかつており、このミクロンオーダーでは、本発明の効果が特に顕著に発現する。

【0029】本発明の攪拌装置を使用すれば、必要に応じて、有機溶媒溶液(A)と水性媒体(B)との混合条件、有機溶媒の種類や量(樹脂の濃度)、乳化剤及び/又は分散安定剤を使用する場合においてはその種類や量、本発明で用いる好適な結着用樹脂である、自己分散性樹脂を使用する場合においては、中和剤の種類や量(中和率)などを適切に選択することにより、任意の平均粒子径で粒度分布がシャープな球形トナー粒子をロット再現性良く製造することができる。

【0030】この場合、一般的に、攪拌回転数の増大につれ、また乳化剤及び/又は分散安定剤を使用する場合にはその使用量の増大につれ、自己分散性樹脂を使用する場合には中和剤の増大につれ、得られる球形着色微粒子の平均粒径は小さくなる傾向がある。

【0031】転相乳化は、有機溶媒溶液(A)と水性媒

体(B)とを混合することにより行うことができるが、本発明においては、本発明の効果の点でより好ましい結果が得られる、有機溶媒溶液(A)へ水性媒体(B)を添加するという方法により転相乳化を行う。

【0032】有機溶媒溶液(A)への水性媒体(B)の添加方法については、「転相乳化に必要な水性媒体量」の全てを、攪拌しながら一定速度で加えることでも、任意の速度で加えることでも(添加速度を途中で変えることも含む)着色微粒子は得られるが、予め「転相乳化に必要な水性媒体量」の50重量%以上を一度に仕込み、残りの水性媒体を0.5時間以上かけて一定速度で加え、慎重に転相点を通過させた方が、より生産性が向上するだけでなく、得られる着色樹脂微粒子の粒度分布がシャープになり、またそのロット再現性が向上する。

【0033】この場合、「転相乳化に必要な水性媒体量」の内の、前記一度に仕込まれる水性媒体量は、転相乳化に必要な水性媒体量の50~95重量%、好ましくは55~80重量%程度で、残りの20~45重量%の水性媒体を毎時10~40重量%前後の一定速度で加えることが好適である。この水添加時間は、実用的には0.5時間~4時間程度以内で選択するのがよく、その様にすれば、全水性媒体量を一定速度で長時間かけて加えるよりも効率的である。

【0034】前記「転相乳化に必要な水性媒体量」とは、W/OからO/Wへの転相が起こって、ボイド(空隙)がなく機械的強度に優れた球形着色樹脂微粒子の分散体液ができるまでに必要な最小量の水性媒体量であり、これは樹脂組成、有機溶媒組成、乳化剤や中和剤などによって決まってくるものである。尚、「転相乳化に必要な水性媒体量」を加え終わった後で、後工程に於ける微粒子の凝集発生防止などのために、さらに過剰の水性媒体を追加して加えることが好ましい。

【0035】転相乳化により球形着色樹脂微粒子を形成する際の溶液の温度については、生成した微粒子が溶液中に凝集することを防止するために、結着用樹脂のガラス転移温度( $T_g$ )よりも10°C程度以上低くすることが適当である。

【0036】トナーの耐熱保存性や定着温度などの制約から、一般的にトナーの $T_g$ は60°C前後であることから、本発明による乳化時の溶液温度は50°C程度以下にするのが好ましい。また温度の下限については、溶液の氷結温度以上の範囲であれば、乳化による球形微粒子の形成は可能であるが、5°C程度以上から温度を選択するのが実用上好ましい。

【0037】本発明で用いられる結着用樹脂としては、有機溶媒溶液(A)を調製する際に用いる有機溶媒に可溶であればよく、特に限定はないが、例えばそれ自体で水性媒体に分散しうる、「自己分散性」を有する非水溶性樹脂と、それ自体では水性媒体に分散せず乳化剤または分散安定剤を用いて初めて水性媒体に分散しうる非

水溶性樹脂とがある。

【0038】この様なトナー用の非水溶性樹脂としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂あるいはエポキシ系樹脂などが好適である。

【0039】前記樹脂としては、充分な機械的強度を発現するに必要なレベルの分子量、通常重量平均分子量として3000～300000、アクリル系樹脂の場合には、10000～300000を有するもので、かつ、DSC測定において、ガラス転移温度( $T_g$ )が50～100°Cであるものが好適である。

【0040】前記結着用樹脂の内で、本発明で好適に用いられる自己分散性樹脂とは、中和によりアニオン型あるいはカチオン型の親水性基となりうる官能基を含有した樹脂で、それら親水性となりうる官能基の一部または全部が塩基あるいは酸で中和された、水性媒体の作用下で、乳化剤または分散安定剤を用いることなく安定した分散体を形成できる樹脂をいう。

【0041】中和により親水性基となりうる官能基としては、アニオン型樹脂の場合には、例えば、カルボキシル基、磷酸基、スルホン酸基などのいわゆる酸性基が挙げられ、一方、カチオン型樹脂の場合には、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのいわゆる塩基性基が挙げられる。これら官能基を含有する樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂などが挙げられる。

【0042】中和により親水性基となりうる、カルボキシ基含有アニオン型樹脂を例にとると、当該樹脂の、中和によりアニオン性の親水性基となりうるカルボキシル基の含有量は、特に制限されるものではないが、酸価40程度以上が、上記転相乳化法による粒子形成が容易であるので好ましい。特に好ましくは酸価50～150である。

【0043】これらに用いられる塩基性の中和剤としては、特に限定はないが、例えば、カセイソーダ、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリや、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミンなどの有機塩基が挙げられる。

【0044】また、酸性の中和剤としては、特に限定ではなく、例えば、塩酸、硫酸、磷酸などの無機酸や、蟻酸、酢酸、プロピオノン酸などの有機酸が挙げられる。

【0045】本発明において、結着用樹脂である非水溶性樹脂として、前記した様なそれ自体で水に分散しない、即ち自己分散性を有しない非水溶性樹脂を用いる場合には、樹脂溶液及び/又はそれと混合する水性媒体に、乳化剤及び/又は分散安定剤を添加することが必要である。

【0046】その分散安定剤としては、水溶性高分子化

合物が好ましく、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また乳化剤としては、例えばポリオキエチレンアルキルフェノールエーテル等のノニオン系、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン系、或いはカチオン系の各種界面活性剤が挙げられる。勿論、乳化剤の2種以上を併用してもよいし、分散安定剤の2種以上を併用してもよいし、乳化剤と分散安定剤どを併用してもよいが、分散安定剤を主体にして乳化剤を併用するのが一般的である。

【0047】この場合、乳化剤や分散安定剤を用いる場合には、その水性媒体中における濃度は、0.5～3重量%程度となる様にするのが適当である。

【0048】それ自体で水に分散しない非水溶性樹脂に乳化剤及び/又は分散安定剤を組み合わせて本発明を実施するに比べて、中和により水に分散しうる樹脂を中和してそれ自体で水に分散しうる様にした、自己分散性樹脂を用いるほうが、最終的に乳化剤や分散安定剤による、吸湿やブリード等の不都合がより少なく、その不都合を回避するための後述する様な洗浄工程も省略でき、生産性もより良好になるので、より好ましい。

【0049】本発明に於ける結着用樹脂の溶解および着色剤等の分散のために用いられる有機溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、石油エーテルなどの炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、などが挙げられ、これらの二種以上を混合して用いてもよい。

【0050】本発明に用いられる着色剤としては、特に制限はないが、例えばカーボンブラック、銅フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、ベンジン系顔料、キナクリドン系顔料、磁性粉等のトナー用材料として公知慣用の各種顔料類や染料類が挙げられる。着色剤の含有量としては、結着用樹脂に対し、3～15重量%とすることが好ましい。

【0051】本発明のトナーには、必要に応じて、クロム系含金属錯塩染料、ニグロシン等の帶電制御剤や、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、パラフィンワックスなどのワックス類（離型剤）、さらにシリコンオイル等の添加剤を、結着用樹脂に対し0.1～10重量%程度含んでもよい。

【0052】これらの添加剤や前記着色剤の添加については、結着用樹脂の有機溶媒溶液にこれらを添加後、ボールミルや連続式ビーズミルのような一般的な混合・分散機を用いて十分に粉碎・混合させるなどの方法によ

い。

【0053】この様にして転相乳化により得られた球形着色樹脂微粒子の水性分散液は、通常、水性媒体を除去してから、沪過等の手段で沪別して乾燥することにより、電子写真用粉体トナーとして使用することが出来る。乳化剤や分散安定剤を用いて得た球形着色樹脂微粒子は、より充分に洗浄して用いることが好ましい。

【0054】尚、球形着色樹脂微粒子の水性分散液中の水性媒体を除去するに当たっては、有機溶剤を予め除去してから、水を除去する様にするのが、球形着色樹脂微粒子の凝集もより少ないので好ましい。

【0055】勿論、結着用樹脂として、中和によりアニオン性の親水性基となる、酸性基を有する非水溶性樹脂を塩基性の中和剤で中和して得た自己水分散性樹脂を用いて球形樹脂微粒子を本発明で得る場合においては、有機溶剤を予め除去した後、前記酸性の中和剤で、微粒子表面の、中和されて得られた親水性基をもとの官能基に戻す逆中和処理を行い、微粒子そのものの親水性をより低下させてから、水を除去して沪別乾燥するという方法を採用することが好ましい。

【0056】前記乾燥は、公知慣用の方法がいずれも採用できるが、例えばトナー粒子が熱融着や凝集しない温度で、常圧下又は減圧下で乾燥してもよいし、凍結乾燥するという方法も挙げられる。また、スプレードライヤー等を用いて、水性媒体からのトナー粒子の分離と乾燥とを同時に行うという方法もある。

【0057】尚、本発明で得られる球形着色樹脂微粒子を粉体として用いる場合の前記乾燥条件は、それら微粒子が融着したり凝集したりしない温度で行うことが好ましい。

【0058】本発明にて得られるトナー粒子は、結着用樹脂と着色剤とを必須成分としてなっており、着色剤が顔料の場合には、顔料粒子が当該結着用樹脂のマトリックス内包されているか、均一に分散している形状を有したものである。

【0059】本発明のトナー粉体の粒子サイズとしては、トナーとしての実用的レベル内で任意の大きさを選定できる。現状のマシンとのマッチング性からは、その体積平均粒子径が $2\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $4\sim 12\mu\text{m}$ の範囲のものが好適である。

【0060】得られた球形着色樹脂微粒子からなる乾燥粉体トナーは、そのままでも電子写真用トナーとして使用することができるが、疎水性シリカ、酸化チタン、酸化アルミなどの無機微粒子や各種ポリマ微粒子などから適當なものを選択し、外添処理をしてからトナーとして使用する方が好ましい。これら無機微粒子やポリマ微粒子は、比較的大きな粒子径のものと比較的小さな粒子径のものとを併用することもできる。

【0061】この様にして得られた本発明の電子写真用トナーは、非磁性一成分トナーあるいは磁性一成分トナ

ーとして、又、キャリアと組み合わせることにより二成分現像剤として使用することができ、とりわけ二成分現像剤として良好な特性を得ることができる。

【0062】キャリアとしては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類等の金属及びこれらの合金又は酸化物、表面処理されたガラス、シリカ等の粉末が使用できる。勿論、アクリル樹脂、フッ素樹脂及び/又はシリコーン樹脂等で被覆されたフェライトキャリアやマグネタイトキャリアも使用できる。キャリアの粒子径としては、例えば $20\sim 200\mu\text{m}$ 程度のものが使用される。

【0063】本発明で得られたトナーと、キャリアとから二成分型静電荷像現像剤を得る場合には、例えばキャリア $100\mu\text{m}$ 重量部当たり、トナー $1\sim 15\mu\text{m}$ 重量部となる様な割合で混合して用いればよい。

【0064】

【発明の実施形態】次に本発明の実施形態を好ましい実施態様を例に説明する。スチレンと(メタ)アクリル酸を必須成分として酸価 $50\sim 150$ 、重量平均分子量 $10000\sim 300000$ 、ガラス転移温度 $50\sim 100^\circ\text{C}$ の、塩基性の中和剤により、自己水分散性となりうるスチレン系樹脂を得、これを、それを溶解するより疎水性の有機溶媒と、それを溶解するより親水性の有機溶媒と、塩基性中和剤と混合し、結着用樹脂たる非水溶性樹脂が自己水分散性樹脂の、有機溶媒溶液を得る。

【0065】この有機溶媒溶液を、攪拌槽内に主攪拌翼と補助攪拌翼とが取り付けられた回転軸を有する攪拌装置において、主攪拌翼が、攪拌時に上昇液流を生ぜしめる様にその末端と攪拌槽内壁側面との間が離れ、かつ、中心軸の最下段に位置するものであって、一方、補助攪拌翼が、垂直或いはその回転に伴って掻き上げる方向に傾斜したスクレーパを攪拌槽内壁側に有し、かつ、該スクレーパに連結して垂直或いは回転に伴って押し下げる方向に傾斜したパドルを有するものであり、更に、上下に隣接する攪拌翼において下段の攪拌翼の上端が上段の攪拌翼の下端に対して回転軸の回転方向と反対方向に向かって位相のずれを生じるように設置されていることを特徴とする攪拌装置に仕込み、槽内液温を $10\sim 50^\circ\text{C}$ の温度となる様に設定し、攪拌状態とする。

【0066】そして、予め転相乳化に必要な水性媒体の全量を求めておき、攪拌装置の槽内液温と同一となる様にして、その全量の $50\mu\text{m}$ 以上を一時に一括に、攪拌状態のこの槽内に添加して混合する。 $50\mu\text{m}$ 未満の、槽内液温に保った、残った水性媒体を $0\sim 5$ 時間以上かけて滴下して転相乳化を行い、球形着色樹脂微粒子の水性分散液を得、さらに水を加える。

【0067】この分散液から、有機溶媒を除去し、球形着色樹脂微粒子の表面に存在する、塩基性中和剤で中和されたカルボキシル基を、元のカルボキシル基に戻すた

めに無機酸水溶液で逆中和を行い、当該微粒子を沪別し水洗してから、それを微粒子同志が融着しない条件で乾燥させて、平均粒径が2~50μmの、中和により自己分散しうる非水溶性樹脂の接着用樹脂マトリックスにそれより小さい顔料粒子が内包され分散した球形着色樹脂微粒子の粉体を得る。ここで得られる微粒子は粒子径分布が極めてシャープであり、別途分級処理をすることなく、或いは分級するにしても従来よりも極少量のロスで済むので生産性も良好である。

【0068】得られたトナー粉体重量に対して0.05~2重量%の、一次粒子の平均径が5~30nmの疎水性無機微粒子を混合機で混合して、外添処理されたトナー粒子粉体を得る。

【0069】次いで、キャリア100重量部当たり、この粉体3~10重量部を添加混合して、二成分型電子写真用二成分乾式現像剤を調製する。

#### 【0070】

【実施例】以下、本発明の実施例を示し、本発明を更に具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、「部」は、全て重量基準であるものとする。

【0071】(実施例1)メチルエチルケトンの700部を反応容器に入れ、加熱して80°Cとした。次いで、アクリル酸77部、ステレン600部、アクリル酸2-エチルヘキシル143部、メタクリル酸メチル180部、「バーブチルO」〔(株)日本油脂製品〕7部の混合物を、約2時間に亘って滴下した。上記混合物を滴下終了後、4時間毎に、「バーブチルO」の2部を反応液に加え、24時間に亘って、80°Cで反応を続けた。反応は窒素雰囲気下にて行った。反応終了後、重量平均分子量が約48000、酸価が約60なる、アニオニ性合成樹脂の溶液を得た。

【0072】この樹脂溶液1000部、メチルエチルケトン127部および「エルフテックス8」(キャボット社製カーボンブラック)59部を、「アイガーモーターミルM-250 VSE-EXJ」(アイガー社製品)にて混合しミルベースを調製した。

【0073】このミルベース700部を第1図に示したような攪拌装置を有する内容積2リットルの円筒形反応装置にとり、イソプロピルアルコール112部および1規定カセイソーダ水溶液32部を仕込む。

【0074】本攪拌装置では槽中心部には中心軸1が設置されており、該軸の下端部には2枚広幅バドル2が槽底壁面に沿うように装着されている。3はその先端にスクレーパ4を有したバドルで、バドル、スクレーパとともに垂直で、且つ、上段スクレーパの下端と下段スクレーパの上端の位相差が45度で、しかも回転方向に対して上段先行に装着された例を示してある。5は邪魔板で、各多段翼間、円周方向に沿った複数箇所に設置される。

【0075】ミルベース、追加溶媒、塩基を仕込んだ本反応装置の攪拌翼を300rpmの回転数で攪拌しながら、これに水213部を一時に加える。反応容器内の液温を35°Cとしてから、同じく35°Cとした水174部を毎時59部の一定速度で3時間かけて添加し転相乳化を行った。

【0076】次いで、水420部を一時に加え、十分に攪拌・混合してから、減圧蒸留により有機溶剤を除去し、1規定塩酸水溶液を加えてpHを約3とし、沪過、水洗後、ウエットケーキを乾燥して、中和により自己分散しうる非水溶性樹脂を接着用樹脂とする球形着色樹脂微粒子粉末を得た。

【0077】この球形着色樹脂微粒子は、コールターカウンターによる測定で、重量平均粒子径が8.0μm、Dp/Dn(体積平均粒径/個数平均粒径)が1.12という非常にシャープな粒度分布を有していた。さらに、4μm以下の粒子比率は1.8%で、また16μm以上の粒子比率は0%と非常に良好であった。またこの微粒子をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察すると真球形であり、微粒子を樹脂包埋しミクロトームで切削した断面をTEM(透過型電子顕微鏡)で観察したところ、カーボンブラックが粒子内に均一に分散し、ポイド(空隙)の存在は認められなかった。

【0078】この球形着色樹脂微粒子に、疎水性シリカ「AEROSIL R972」(一次粒子平均径16nm。日本アエロジル社製)の0.3重量%をヘンシェルミキサーを使用して外添し、得られたトナーの帯電量を測定したところ-29μC/gを示した。

【0079】また、このトナーを用いて、粒子径80μmのフェライトキャリア100重量部当たり、このトナー4重量部を添加混合して、二成分型電子写真用二成分乾式現像剤を調製し、市販の電子写真式複写機(三田工業製DC-111他)で、静電潜像を現像したところ、十分実用に供しうる鮮明な画像がえられた。

【0080】(比較例1~4)実施例1と同様な2リットル円筒形反応装置の攪拌羽根を、マックスブレンド翼(比較例1)、フルゾーン翼(比較例2)、ファウドラー翼(比較例3)、タービン翼(比較例4)に替え、ほぼ8μmの平均粒径を得るために攪拌羽根の回転数をそれぞれ280、300、500、700rpmに変える以外は実施例1と同様な操作を行い、真球形の着色微粒子粉末を得た。表1に示したように、4例ともDp/Dnが1.3~1.7の粒度分布がブロードな微粒子であった。さらに、4μm以下の粒子比率は3.0~7.1%と高く、また16μm以上の粒子比率も0.9~3.5%と高かった。

#### 【0081】

【表1】

表 1

	重量平均 粒子径 $\mu\text{m}$	$D_p/D_n$	4 $\mu\text{m}$ 以下	16 $\mu\text{m}$ 以上
実施例 1	8. 0	1. 12	1. 8 %	0 %
比較例 1	7. 9	1. 33	4. 6	0. 9
比較例 2	7. 8	1. 37	3. 0	3. 5
比較例 3	8. 2	1. 62	4. 0	2. 5
比較例 4	8. 1	1. 70	7. 1	2. 4

【0082】(実施例2) 実施例1で行ったトナー粒子製造実験を5回繰り返した時の平均粒子径は、それぞれ7. 9、8. 0、7. 9、8. 1、7. 8  $\mu\text{m}$ であった。

【0083】(比較例5~8) 比較例1~4で行ったと

同じ装置および実験条件で、比較例5~8をそれぞれ各5回繰り返した時の平均粒子径は、表2のようになり、実施例2に比べてロット間の振れが大きかった。

【0084】

【表2】

表 2

	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )				
	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
実施例 2	7. 9	8. 0	7. 9	8. 1	7. 8
比較例 5	7. 4	7. 9	8. 1	8. 3	7. 6
比較例 6	7. 5	7. 8	7. 7	8. 2	7. 4
比較例 7	7. 7	8. 2	8. 8	7. 9	8. 6
比較例 8	7. 4	8. 1	7. 6	8. 8	9. 0

【0085】

【発明の効果】結着用樹脂と着色剤を必須成分とする混合物の有機溶媒溶液(A)に、水性媒体(B)を添加混合し、転相乳化することによる電子写真用トナー粒子の製造方法に於いて、円筒形状を有する攪拌槽内に特定の構造を有する多段攪拌翼を設けた攪拌装置を用いることにより、必要に応じて水性媒体の添加方法を制御することにより、トナー粒子の粒度分布が分級不要程度にシャープで且つ平均粒子径のロット再現性が良好となった。またこれによりトナーの生産性が格段に向上し、製造コスト

の大幅な低減が実現された。

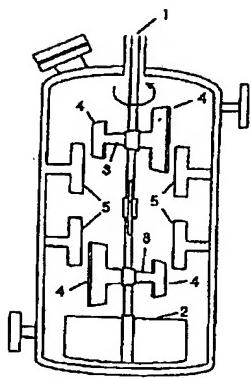
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる攪拌装置の一例の断面図である。

【符号の説明】

- 1 中心軸
- 2 広幅パドル
- 3 パドル
- 4 スクレーパ
- 5 T型板状邪魔板

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 桜井 宏子  
千葉県千葉市稲毛区小仲台 6-3-17-  
203